

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-195509

(43)Date of publication of application : 09.07.2003

(51)Int.Cl.

G03F 7/11  
G03F 7/004  
G03F 7/038  
G03F 7/40  
H01L 21/027

(21)Application number : 2002-366252

(71)Applicant : HYNIX SEMICONDUCTOR INC

(22)Date of filing : 18.12.2002

(72)Inventor : JUNG JAE CHANG  
LEE SUNG KOO  
LEE GEUN SU  
SHIN KI SOO

(30)Priority

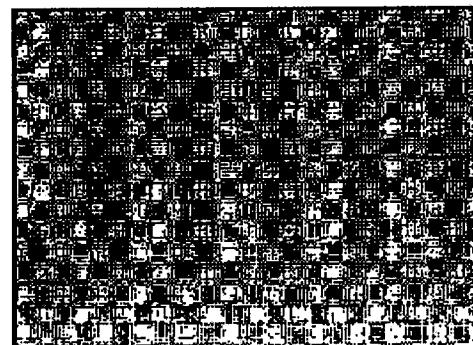
Priority number : 2001 200180577 Priority date : 18.12.2001 Priority country : KR  
2001 200181010 19.12.2001 KR

## (54) COMPOSITION OF IRREGULAR REFLECTION PREVENTING FILM, METHOD FOR FORMING PHOTORESIST PATTERN USING THE SAME, AND SEMICONDUCTOR ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve a problem wherein an inclined pattern is formed due to absorption of the light by the photoresist resin at the wavelength used for the light source in a lithographic process using KrF or ArF laser, VUV rays, EUV rays, electron beams, ion beams or the like as the light source.

SOLUTION: In the method for forming an superfine pattern by using an irregular reflection preventing film containing an acid generator, an organic irregular reflection preventing film with addition of an excess amount of an acid generator is used so that a pattern having a vertical profile can be obtained even when a photoresist resin having rather high absorbance for the light from the light source is used.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-195509

(P2003-195509A)

(43) 公開日 平成15年7月9日 (2003.7.9)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>		識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)	
G 0 3 F	7/11	5 0 3	G 0 3 F	7/11	5 0 3 2 H 0 2 5
	7/004	5 0 3		7/004	5 0 3 A 2 H 0 9 6
	7/038	6 0 1		7/038	6 0 1 5 F 0 4 6
	7/40	5 0 1		7/40	5 0 1
H 0 1 L	21/027		H 0 1 L	21/30	5 7 4

審査請求 未請求 請求項の数20 OL (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-366252(P2002-366252)

(22) 出願日 平成14年12月18日 (2002.12.18)

(31) 優先権主張番号 2 0 0 1 - 8 0 5 7 7

(32) 優先日 平成13年12月18日 (2001.12.18)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(31) 優先権主張番号 2 0 0 1 - 8 1 0 1 0

(32) 優先日 平成13年12月19日 (2001.12.19)

(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 591024111

株式会社ハイニックスセミコンダクター  
大韓民国京畿道利川市夫鉢邑牙美里山136  
- 1

(72) 発明者 鄭 載昌

大韓民国ソウル市江東区上一洞 三益住公  
アパート 7 地724-303

(72) 発明者 李 晟求

大韓民国ソウル市松坡区可樂洞 錦湖アバ  
ート106-705

(74) 代理人 100090033

弁理士 荒船 博司 (外1名)

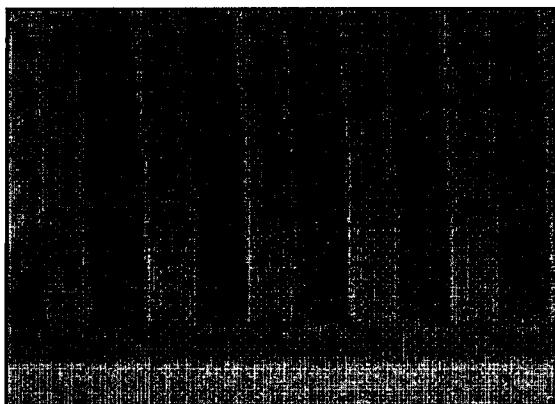
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 亂反射防止膜組成物、これを利用したフォトトレジストパターンの形成方法及び半導体素子

(57) 【要約】

【課題】 KrF、ArF、VUV、EUV、電子線 (E-beam) 及びイオンビーム (ion beam) 等の光源を利用したリソグラフィー工程時に、フォトトレジスト樹脂が光源に用いられる波長の光を吸収して傾斜したパターンを形成することを解決する。

【解決手段】 本発明は、酸発生剤を含む乱反射防止膜を利用した超微細パターンの形成方法に関し、過量の酸発生剤を添加した有機乱反射防止膜を用いることにより、光源に対する吸光度が多少高めのフォトトレジスト樹脂を用いるとしても垂直のパターンを得ることができるパターンの形成方法に関する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】ベース樹脂、硬化剤及び溶媒を含む半導体素子形成用の乱反射防止膜組成物において、前記組成物は酸発生剤をさらに含むことを特徴とする乱反射防止膜組成物。

【請求項 2】前記酸発生剤は、光酸発生剤であることを特徴とする請求項 1 に記載の乱反射防止膜組成物。

【請求項 3】前記光酸発生剤は、ベース樹脂及び硬化剤の総重量に対し 0.1 ~ 20 重量% の量で用いることを特徴とする請求項 2 に記載の乱反射防止膜組成物。

【請求項 4】前記光酸発生剤は、ベース樹脂及び硬化剤の総重量に対し 0.1 ~ 10 重量% の量で用いることを特徴とする請求項 3 に記載の乱反射防止膜組成物。

【請求項 5】前記光酸発生剤は、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルパラメトキシフェニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルパラトルエニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルパラ-*t*-ブチルフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、ジブチルナフチルスルホニウムトリフレート、フタルイミドトリフルオロメタノスルホネート、ジニトロベンジルトシレート、*n*-デシルジスルホン及びナフチルイミドトリフルオロメタンスルホネートである群から選択されたものを単独に又は混合して用いることを特徴とする請求項 2 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の乱反射防止膜組成物。

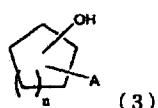
【請求項 6】前記酸発生剤は、熱酸発生剤であることを特徴とする請求項 1 に記載の乱反射防止膜組成物。

【請求項 7】前記熱酸発生剤は、ベース樹脂及び硬化剤の総重量に対し 20 ~ 100 重量% の量で用いることを特徴とする請求項 6 に記載の乱反射防止膜組成物。

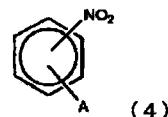
【請求項 8】前記熱酸発生剤は、ベース樹脂及び硬化剤の総重量に対し 30 ~ 50 重量% の量で用いることを特徴とする請求項 7 に記載の乱反射防止膜組成物。

【請求項 9】前記熱酸発生剤は、下記式 (3) 及び (4) でなる群から選択されたものを単独に又は混合して用いることを特徴とする請求項 6 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の乱反射防止膜組成物。

【化 1】



【化 2】

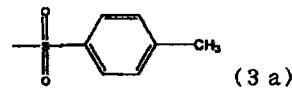


前記式で、

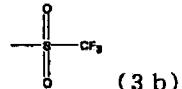
A はスルホネート基であり、n は 0 又は 1 である。

【請求項 10】前記 A は、下記式 (3 a) で示される基又は下記式 (3 b) で示される基であることを特徴とする請求項 9 に記載の乱反射防止膜組成物。

【化 3】

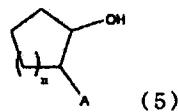


【化 4】



【請求項 11】前記式 (3) の化合物は、下記式 (5) で示されることを特徴とする請求項 9 に記載の乱反射防止膜組成物。

【化 5】

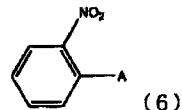


前記式で、

A はスルホネート基であり、n は 0 又は 1 である。

【請求項 12】前記式 (4) の化合物は、下記式 (6) で示されることを特徴とする請求項 9 に記載の乱反射防止膜組成物。

【化 6】

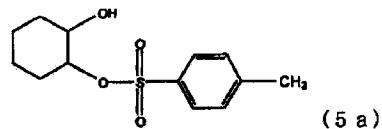


前記式で、

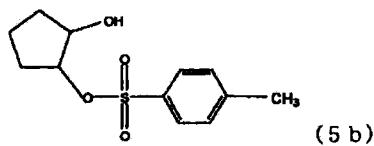
A はスルホネート基であり、n は 0 又は 1 である。

【請求項 13】前記式 (5) の化合物は、下記式 (5 a) ~ (5 d) でなる群から選択されることを特徴とする請求項 11 に記載の乱反射防止膜組成物。

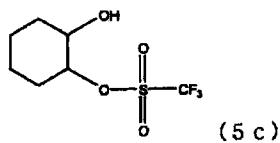
【化 7】



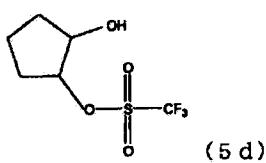
【化 8】



【化 9】



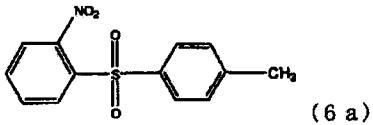
【化 10】



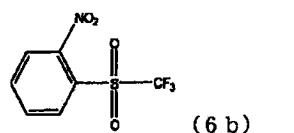
【請求項 14】前記式 (6) の化合物は、下記式 (6

a) 及び (6 b) でなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 2 に記載の乱反射防止膜組成物。

【化 11】

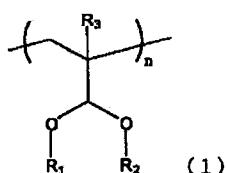


【化 12】



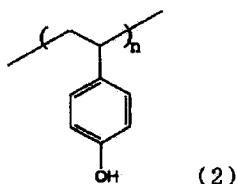
【請求項 15】前記硬化剤は下記式 (1) の化合物であり、ベース樹脂は下記式 (2) のポリビニルフェノールであることを特徴とする請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載の乱反射防止膜組成物。

【化 13】



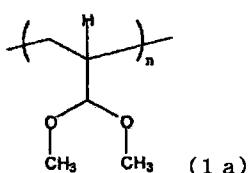
前記式で、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は側鎖又は主鎖置換された炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基であり、R<sub>3</sub>は水素又はメチルである。

【化 14】

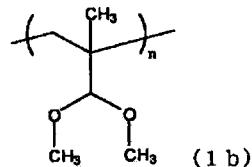


【請求項 16】前記式 (1) の化合物は、下記式 (1 a) ~ (1 d) でなる群から選択されることを特徴とする請求項 1 5 に記載の乱反射防止膜組成物。

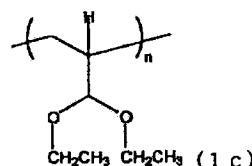
【化 15】



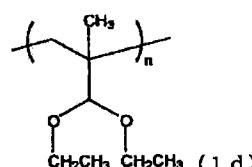
【化 16】



【化 17】



【化 18】



【請求項 17】 (a) 亂反射防止膜組成物を被エッチング層の上部に塗布しペーリングして乱反射防止膜を形成する段階、及び (b) 前記乱反射防止膜の上部にフォトレジスト膜を形成する段階を含むフォトレジストパターンの形成方法において、前記乱反射防止膜組成物は酸発生剤を含むことを特徴とするフォトレジストパターンの

形成方法。

【請求項18】フォトレジストパターンの形成方法は、(a)請求項1～16のいずれか1項に記載の乱反射防止膜組成物を被エッティング層の上部に塗布し、ベーキングして乱反射防止膜を形成する段階、(b)前記乱反射防止膜上にフォトレジスト組成物を塗布し、ベーキングしてフォトレジスト膜を形成する段階、(c)前記結果物を露光する段階、(d)前記結果物をベーキングする段階、及び(e)前記結果物を現像して超微細パターンを得る段階を含むことを特徴とするフォトレジストパターンの形成方法。

【請求項19】前記酸発生剤は、光酸発生剤又は熱酸発生剤であることを特徴とする請求項17または18に記載のフォトレジストパターンの形成方法。

【請求項20】請求項17～19のいずれか1項に記載のフォトレジストパターンの形成方により製造された半導体素子。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸発生剤を含む乱反射防止膜組成物に関するとともに、この乱反射防止膜組成物を利用して超微細パターンを形成するためのフォトレジストパターンの形成方法とこれを用いた半導体素子に関し、より詳しくはフォトレジスト樹脂が光源に用いられる波長の光を吸収して傾斜したパターンを形成することを解決するため、過量の酸発生剤を添加した有機乱反射防止膜を用いることにより、光源に対する吸光度が多少高めのフォトレジスト樹脂を用いるとしても垂直のパターンを得ることができるフォトレジストパターンの形成方法及半導体素子に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】248 nm光源(KrF)を用いた半導体微細回路の製造工程では既に150 nm L/Sの微細回路が形成されており、現在は150 nm以下のパターンを形成するための努力が引き続かれている。一方、より微細な回路を形成するためArF(193 nm)、VUV(157 nm)、EUV(Extremely Ultraviolet; 13 nm)等の低い波長の光源を用いる微細回路の製造工程に対する研究が進行中である。しかし、これらの波長に対し透過度の良好なフォトレジスト樹脂の開発が容易でないという問題点がある。たとえば、i-ライン(365 nm)及びKrF(248 nm)に用いるフォトレジストは芳香族化合物で樹脂が構成されるが、これらは193 nmに対する吸光度があまりにも高くて用いることができない。このような理由により、芳香族化合物が入っていないアクリル系或いはアリサイクリック系樹脂を用いて193 nm用フォトレジストを開発している。しかし、これらの樹脂も193 nmに対する吸光度が比較的に高いので、良好なパターンを形成することが困難である。

【0003】図1(a)は、フォトレジストの光源に対する吸光度が非常に低い場合の現像後のパターン形状である。被エッティング層10の上部に塗布されたフォトレジスト12の上部と下部に到達した光の量が殆ど同一であるため、垂直の(vertical)パターン14が形成できる。しかし、図1(b)に示されているようにフォトレジストの光源に対する吸光度が高いときは、フォトレジスト16の上部に到達した光の量が下部より多いため、化学增幅型フォトレジストの場合上部から発生した酸の量が下部より多いので、現像後図1bに示されているように傾斜した形状のパターン18が形成できる。すなわち、露光により発生する酸の濃度勾配が垂直方向でその高さに従い相違するため、傾斜したパターンが形成されるのである。

【0004】したがって、これを克服するため大部分の研究方向は光源に対する吸光度が低い樹脂を開発することに偏っているが、特にVUV(157 nm)或いはEUV(13 nm)光源を用いる場合このような樹脂の開発は限界に達している。

【0005】乱反射防止膜を用いる従来の技術としては、半導体基板とフォトレジスト膜との間に吸光係数の異なる2つの層でなる乱反射防止膜を形成することにより、半導体基板から反射された光により発生するハレーション(halation)と干渉現象を解決している(例えば、特許文献1参照。)。

##### 【0006】

【特許文献1】米国特許第6,461,776号明細書  
【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、フォトレジスト樹脂の光源に対する吸光度が多少高くても垂直のパターンを得るため、酸発生剤を含む乱反射防止膜組成物を提供することを目的とする。さらに、本発明は前記乱反射防止膜組成物を利用したフォトレジストパターンの形成方法及びフォトレジストパターンの形成方法により形成された半導体素子を提供することを目的とする。

##### 【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明は、ベース樹脂、硬化剤及び溶媒を含む半導体素子形成用の乱反射防止膜組成物において、前記組成物は酸発生剤をさらに含むことを特徴とする。

【0009】請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の乱反射防止膜組成物において、前記酸発生剤は、光酸発生剤であることを特徴とする。

【0010】請求項3に記載の発明は、請求項2に記載の乱反射防止膜組成物において、前記光酸発生剤は、ベース樹脂及び硬化剤の総重量に対し0.1～20重量%の量で用いることを特徴とする。

【0011】請求項4に記載の発明は、請求項3に記載の乱反射防止膜組成物において、前記光酸発生剤は、ベース樹脂及び硬化剤の総重量に対し0.1～10重量%

の量で用いることを特徴とする。

【0012】請求項5に記載の発明は、請求項2～4のいずれか1項に記載の乱反射防止膜組成物において、前記光酸発生剤は、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルパラメトキシフェニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルパラトルエニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルパラ-*t*-ブチルフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、ジブチルナフチルスルホニウムトリフレート、フタルイミドトリフルオロメタンスルホネート、ジニトロベンジルトシレート、*n*-デシルジスルホン及びナフチルイミドトリフルオロメタンスルホネートでなる群から選択されたものを単独に又は混合して用いることを特徴とする。

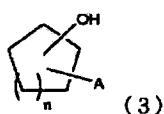
【0013】請求項6に記載の発明は、請求項1に記載の乱反射防止膜組成物において、前記酸発生剤は、熱酸発生剤であることを特徴とする。

【0014】請求項7に記載の発明は、請求項6に記載の乱反射防止膜組成物において、前記熱酸発生剤は、ベース樹脂及び硬化剤の総重量に対し20～100重量%の量で用いることを特徴とする。

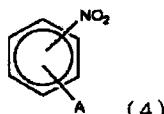
【0015】請求項8に記載の発明は、請求項7に記載の乱反射防止膜組成物において、前記熱酸発生剤は、ベース樹脂及び硬化剤の総重量に対し30～50重量%の量で用いることを特徴とする。

【0016】請求項9に記載の発明は、請求項6～8のいずれか1項に記載の乱反射防止膜組成物において、前記熱酸発生剤は、下記式(3)及び(4)でなる群から選択されたものを単独に又は混合して用いることを特徴とする。

【化19】



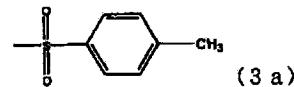
【化20】



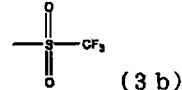
前記式で、Aはスルホネート基であり、nは0又は1である。

【0017】請求項10に記載の発明は、請求項9に記載の乱反射防止膜組成物において、前記Aは、下記式(3 a)で示される基又は下記式(3 b)で示される基であることを特徴とする。

【化21】

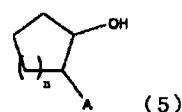


【化22】



【0018】請求項11に記載の発明は、請求項9に記載の乱反射防止膜組成物において、前記式(3)の化合物は、下記式(5)で示されることを特徴とする。

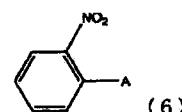
【化23】



前記式で、Aはスルホネート基であり、nは0又は1である。

【0019】請求項12に記載の発明は、請求項9に記載の乱反射防止膜組成物において、前記式(4)の化合物は、下記式(6)で示されることを特徴とする。

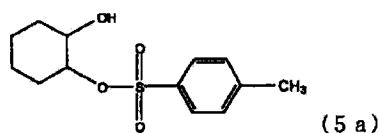
【化24】



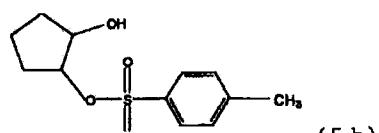
前記式で、Aはスルホネート基であり、nは0又は1である。

【0020】請求項13に記載の発明は、請求項11に記載の乱反射防止膜組成物において、前記式(5)の化合物は、下記式(5 a)～(5 d)でなる群から選択されることを特徴とする。

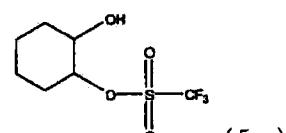
【化25】



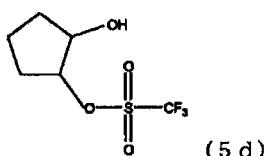
【化26】



【化27】

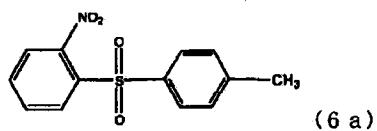


【化28】

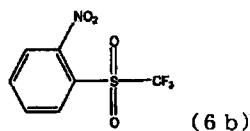


【0021】請求項14に記載の発明は、請求項12に記載の乱反射防止膜組成物において、前記式(6)の化合物は、下記式(6a)及び(6b)でなる群から選択されることを特徴とする。

【化29】

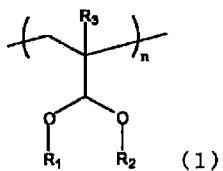


【化30】



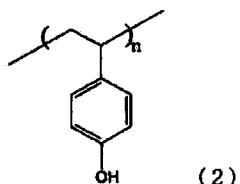
【0022】請求項15に記載の発明は、請求項1～14のいずれか1項に記載の乱反射防止膜組成物において、前記硬化剤は下記式(1)の化合物であり、ベース樹脂は下記式(2)のポリビニルフェノールであることを特徴とする。

【化31】



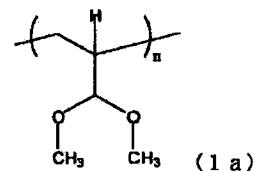
前記式で、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は側鎖又は主鎖置換された炭素数1～10のアルキル基であり、R<sub>3</sub>は水素又はメチルである。

【化32】

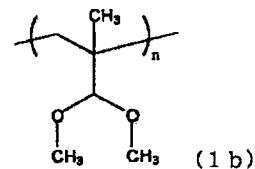


【0023】請求項16に記載の発明は、請求項15に記載の乱反射防止膜組成物において、前記式(1)の化合物は、下記式(1a)～(1d)でなる群から選択されることを特徴とする。

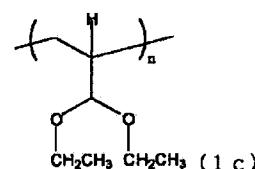
【化33】



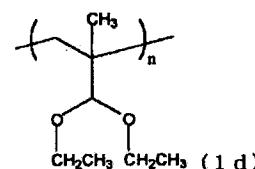
【化34】



【化35】



【化36】



【0024】請求項17に記載の発明は、フォトレジストパターンの形成方法であって、(a)乱反射防止膜組成物を被エッチング層の上部に塗布しベーリングして乱反射防止膜を形成する段階、及び(b)前記乱反射防止膜の上部にフォトレジスト膜を形成する段階を含むフォトレジストパターンの形成方法において、前記乱反射防止膜組成物は酸発生剤を含むことを特徴とする。

【0025】請求項18に記載の発明は、請求項1～16のいずれか一項に記載の乱反射防止膜組成物を用いたフォトレジストパターンの形成方法であって、フォトレジストパターンの形成方法は、(a)請求項1～16のいずれか一項に記載の乱反射防止膜組成物を被エッチング層の上部に塗布し、ベーリングして乱反射防止膜を形成する段階、(b)前記乱反射防止膜上にフォトレジスト組成物を塗布し、ベーリングしてフォトレジスト膜を形成する段階、(c)前記結果物を露光する段階、(d)前記結果物をベーリングする段階、及び(e)前記結果物を現像して超微細パターンを得る段階を含むことを特徴とする。

【0026】請求項19に記載の発明は、請求項17または18に記載のフォトレジストパターンの形成方法において、前記酸発生剤は、光酸発生剤又は熱酸発生剤であることを特徴とする。

【0027】請求項20に記載の発明は、請求項18または19に記載のフォトレジストパターンの形成方により製造された半導体素子である。

【0028】

【発明の実施の形態】本発明では、過量の酸発生剤が含まれた乱反射防止膜を利用したフォトレジストパターンの形成方法を提供する。具体的に、本発明に係るパターンの形成方法は、(a)酸発生剤を含む乱反射防止膜組成物を被エッティング層の上部に塗布し、ベーキングして乱反射防止膜を形成する段階、(b)前記乱反射防止膜上にフォトレジスト組成物を塗布し、ベーキングしてフォトレジスト膜を形成する段階、(c)前記結果物を露光する段階、(d)前記結果物をベーキングする段階、及び(e)前記結果物を現像して超微細フォトレジストパターンを得る段階を含む。

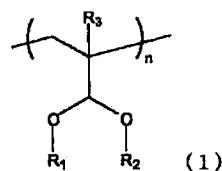
【0029】前述のように、フォトレジストの光源に対する吸光度が多少高いときは、フォトレジストの上部に到達した光の量が下部より多いため化学増幅型フォトレジストの場合、フォトレジスト内に含まれた酸発生剤により発生した酸の量がフォトレジストの上部で下部より多いので、現像後図1bのように傾斜した形状のパターンが形成できる。

【0030】本発明では、このような問題点を解決するため乱反射防止膜組成物に過量の酸発生剤を添加するが、酸発生剤から発生した酸がフォトレジスト内に拡散され、下部に少なく形成された酸を補うことにより傾斜した形状のパターンを垂直の形状に形成することができる。

【0031】図1cは、本発明から得られたパターンの形状を示す図であり、これは本発明に基づき被エッティング層100の上部に酸発生剤が添加された乱反射防止膜200が塗布され、その上にフォトレジスト102が塗布された状態で垂直のパターンが得られることを示す。すなわち、フォトレジスト102の光源に対する吸光度が高いので、フォトレジスト102の上部に到達した光の量が下部より多くても乱反射防止膜200に含まれた酸発生剤から発生した酸Aがフォトレジスト102内に拡散し、下部で少なく形成された酸を補うことにより垂直のパターン104が形成されるのである。

【0032】このような本発明に係る乱反射防止膜組成物は、通常の有機乱反射防止膜組成物として光酸発生剤又は熱酸発生剤が過量に含まれたものを用い、好ましくは光酸発生剤又は熱酸発生剤、硬化剤として下記式(1)の化合物、ベース樹脂として光吸収剤の役割を果たす下記式(2)のポリビニルフェノール、及び有機溶媒を含む。

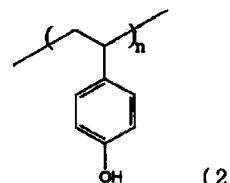
【化37】



(1)

前記式で、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は側鎖又は主鎖置換された炭素数1～10のアルキル基であり、R<sub>3</sub>は水素又はメチルである。

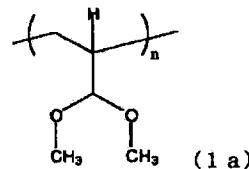
【化38】



(2)

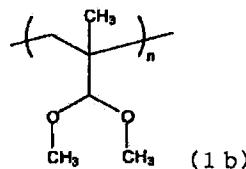
【0033】前記式(1)の化合物は、下記式(1a)～(1d)の化合物でなる群から選択されるのが好ましい。

【化39】



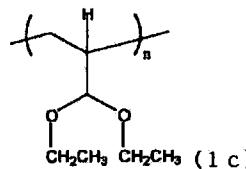
(1a)

【化40】



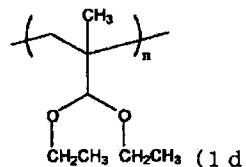
(1b)

【化41】



(1c)

【化42】



(1d)

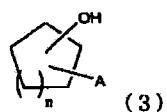
【0034】本発明に係る乱反射防止膜組成物に含まれる光酸発生剤は、光により酸を発生することができる化合物であれば何れも使用可能であり、たとえば、US 5,2

12,043 (1993年5月18日)、WO 97/33198 (1997年9月12日)、WO 96/37526 (1996年11月28日)、EP 0 794 458 (1997年9月10日)、EP 0 789 278 (1997年8月13日)、US 5,750,680 (1998年5月12日)、GB 2,340,830 A (2000年3月1日)、US 6,051,678 (2000年4月18日)、GB 2,345,286 A (2000年7月5日)、US 6,132,926 (2000年10月17日)、US 6,143,463 (2000年11月7日)、US 6,150,069 (2000年11月21日)、US 6,180,316 B1 (2001年1月30日)、US 6,225,020 B1 (2001年5月1日)、US 6,235,448 B1 (2001年5月22日)及びUS 6,235,447 B1 (2001年5月22日)等に開示されているものを含むことができ、その使用量はベース樹脂及び硬化剤の総重量に対し0.1～20重量%であるのが好ましく、0.1～10重量%であるのがより好ましい。

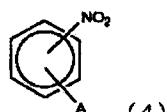
【0035】光酸発生剤が0.1重量%以下の量で用いられるときは傾斜した形状のパターンが得られ、20重量%以上で用いられるときはパターンが崩壊するという問題点がある。具体的に、本発明では光酸発生剤としてジフェニルヨード塩ヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアルセネート、ジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルパラメトキシフェニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルパラトルエニルスルホニウムトリフレート、ジフェニルパラ-*t*-ブチルフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、ジブチルナフチルスルホニウムトリフレート、タルイミドトリフルオロメタンスルホネート、ジニトロベンジルトリシレート、*n*-デシルジスルホン及びナフチルイミドトリフルオロメタンスルホネートである群から選択されたものを、単独に又は混合して用いるのが好ましい。

【0036】さらに、本発明に係る乱反射防止膜組成物に含まれる熱酸発生剤は、熱により酸を発生することができる化合物であれば何れも使用可能であり、具体的には下記式(3)及び(4)でなる群から選択されたものを単独に又は混合して用いるのが好ましい。

#### 【化43】

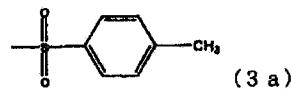


#### 【化44】

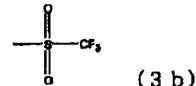


【0037】前記式で、Aはスルホネート基(sulfonate group)として、好ましくは下記式(3a)で示される基又は下記式(3b)で示される基である。

#### 【化45】



#### 【化46】

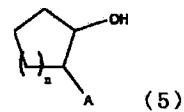


前記式(4)においてnは0又は1である。

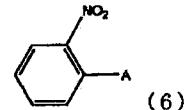
【0038】その使用量はベース樹脂及び硬化剤の総重量に対し20～100重量%であるのが好ましく、30～50重量%であるのがより好ましい。熱酸発生剤が20重量%以下の量で用いられるときは傾斜した形状のパターンが得られ、100重量%以上で用いられるときは高温熱工程時に熱酸発生剤が分解されてホットプレート(hot plate)に残余物(residue)を発生させるという問題点がある。

【0039】前記式(3)の化合物は下記式(5)で示されるのが好ましく、前記式(4)の化合物は下記式(6)で示されるのが好ましい。

#### 【化47】

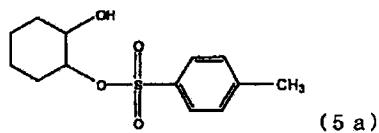


#### 【化48】

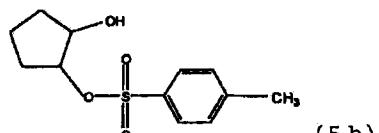


【0040】さらに、前記式(5)の化合物は下記式(5a)～(5d)で示されるのが好ましく、前記式(6)の化合物は下記式(6a)～(6b)で示されるのが好ましい。

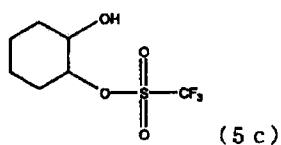
#### 【化49】



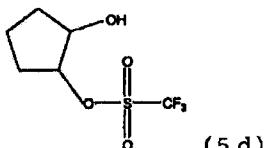
#### 【化50】



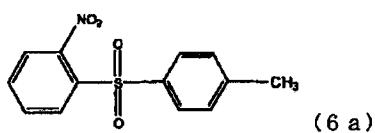
#### 【化51】



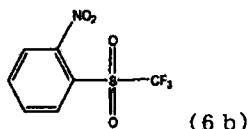
【化52】



【化53】



【化54】



【0041】さらに、前記有機溶媒には通常用いられる有機溶媒は何れも使用可能であり、US 5,212,043 (1993年5月18日)、WO 97/33198 (1997年9月12日)、WO 96/37526 (1996年11月28日)、EP 0 794 458 (1997年9月10日)、EP 0 789 278 (1997年8月13日)、US 5,750,680 (1998年5月12日)、GB 2,340,830 A (2000年3月1日)、US 6,051,678 (2000年4月18日)、GB 2,345,286 A (2000年7月5日)、US 6,132,926 (2000年10月17日)、US 6,143,463 (2000年11月7日)、US 6,150,069 (2000年11月21日)、US 6,180,316 B1 (2001年1月30日)、US 6,225,020 B1 (2001年5月1日)、US 6,235,448 B1 (2001年5月22日) 及びUS 6,235,447 B1 (2001年5月22日) 等に開示されているフォトレジスト組成物に用いられる有機溶媒等を含み、好ましくはメチル 3-メトキシプロピオネート、エチル 3-エトキシプロピオネート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、シクロヘキサン、2-ヘプタノン又はエチルラクテート等を単独に又は混合して用いることができる。

【0042】本発明ではさらに、前述の本発明に係るパターンの形成方法により製造された半導体素子を提供する。

【0043】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき詳しく説明する。但し、実施例は発明を例示するものであるだけで、本発明が下記の実施例により限定されるものではない。

【0044】実施例1. フォトレジストの吸光度測定  
石英基板上にDHA1001フォトレジスト [(株)ド

ンジンセミケム] を 1  $\mu\text{m}$  の厚さでコーティングし、130°Cで90秒間ペークした後23°Cに冷却させた。コーティングされたフォトレジストの透過度をJASCO VUV 200分光計 (spectrometer) を利用して測定した結果46%であった。

【0045】実施例2. 有機乱反射防止膜組成物に含まれる硬化剤の製造

アクリレイン100g、THF 66g、AIBN 2gを500mLの円形底 (round bottom) フラスコに入れてから真空状態にさせた後65°Cで5時間のあいだ反応させ、反応完了後生成した白色の固体 (ポリアクリレイン) をフィルターリングした後、エチルエーテルで数回洗浄した (収率80%)。この白色の固体80g、メタノール500gを1000mLの円形底フラスコに入れた後、トリフルオロメチルスルホン酸 (trifluoromethyl sulfonic acid) 1mLを触媒として投入してから常温 (25°C) で24時間のあいだ反応させた。最初は溶解しなかった白色の固体 (ポリアクリレイン) は、反応が完了するに伴いメタノールに溶解することになる。反応完了後、赤外線吸収分光器 (IR Spectrum) で1690  $\text{cm}^{-1}$  の吸収バンド (band) がなくなるのを確認し、トリエチルアミンで中和させてからメタノールを蒸留器で除去してどろどろの状態にさせた後、蒸留水で沈殿を取って真空乾燥し、前記式 (1a) の化合物を得た (収率65%)。

【0046】分子量6,820; 多分散度 (polydispersity) 1.60;

$^1\text{H}$  NMR 1.2~2.1 ppm (3H)、3.0~3.8 ppm (6H)、3.8~4.7 (1H)。

【0047】実施例3. 本発明に係る有機乱反射防止膜組成物の製造 (1)

実施例2で製造された前記式 (1a) の硬化剤0.26gと、前記式 (2) のポリビニルフェノール0.455gをプロピレングリコールメチルエーテルアセテート溶媒24.7gに投入し、ここに前記式 (5a) の熱酸発生剤0.2gを添加してよく溶解させた後、0.2  $\mu\text{m}$  の微細フィルタを通過させて本発明に係る有機乱反射防止膜組成物を製造した。

【0048】実施例4. 本発明に係る有機乱反射防止膜組成物の製造 (2)

実施例2で製造された前記式 (1a) の硬化剤0.26gと、前記式 (2) のポリビニルフェノール0.455gをプロピレングリコールメチルエーテルアセテート溶媒24.7gに投入し、ここに前記式 (6a) の熱酸発生剤0.3gを添加してよく溶解させた後、0.2  $\mu\text{m}$  の微細フィルタを通過させて本発明に係る有機乱反射防止膜組成物を製造した。

【0049】実施例5. 本発明に係る有機乱反射防止膜組成物の製造 (3)

有機乱反射防止膜組成物 (Clariant 1C5D) 100

mLに前記式(5a)の熱酸発生剤0.2gを添加してからよく溶解させ、本発明に係る有機乱反射防止膜組成物を製造した。

【0050】実施例6. 本発明に係る有機乱反射防止膜組成物の製造(4)

有機乱反射防止膜組成物(Clariant 1C5D)100mLに前記式(6a)の熱酸発生剤0.7gを添加してからよく溶解させ、本発明に係る有機乱反射防止膜組成物を製造した。

【0051】実施例7. 本発明に係る有機乱反射防止膜組成物の製造(5)

有機乱反射防止膜組成物(Clariant 1C5D)100mLに光酸発生剤のトリフェニルスルホニウムトリフレート0.2gを添加してからよく溶解させ、本発明に係る有機乱反射防止膜組成物を製造した。

【0052】実施例8. 本発明に係る有機乱反射防止膜組成物の製造(6)

有機乱反射防止膜組成物(Clariant 1C5D)100mLに光酸発生剤のジフェニルヨード塩ヘキサフルオロアンチモネート0.2gを添加してからよく溶解させ、本発明に係る有機乱反射防止膜組成物を製造した。

【0053】実施例9. パターンの形成(1)

前記実施例3で製造された有機乱反射防止膜組成物を400Å(オングストローム)の厚さで基板上に塗布し220°Cで90秒間ペークした後、23°Cに冷却させて有機乱反射防止膜が形成された基板を準備した。

【0054】この基板上に前記実施例1で用いたフォトレジストを0.40μmの厚さでコーティングし、130°Cで90秒間ペークした後23°Cに冷却させた。その後、ASML社のArF露光装置(PASS/900、NA=0.63)で露光し、130°Cで90秒間再びペークした後2.38重量%のTMAH水溶液を利用して現像した結果、垂直の120nm L/Sパターンを得た(図2参照)。

【0055】実施例10. パターンの形成(2)

前記実施例4で製造された有機乱反射防止膜組成物を用いることを除いては、前記実施例9と同様の方法で垂直の120nm L/Sパターンを得た(図3参照)。

【0056】実施例11. パターンの形成(3)

前記実施例5で製造された有機乱反射防止膜組成物を用いて390Åの厚さで基板上に塗布することを除いては、前記実施例9と同様の方法で垂直の120nm L/Sパターンを得た(図4参照)。

【0057】実施例12. パターンの形成(4)

前記実施例6で製造された有機乱反射防止膜組成物を用いて390Åの厚さで基板上に塗布することを除いては、前記実施例9と同様の方法で垂直の120nm L/Sパターンを得た(図5参照)。

【0058】実施例13. パターンの形成(5)

前記実施例7で製造された有機乱反射防止膜組成物を3

90Åの厚さで基板上に塗布し200°Cで60秒間ペークした後、23°Cに冷却させて有機乱反射防止膜が形成された基板を準備した。

【0059】この基板上に前記実施例1で用いたフォトレジストを0.30μmの厚さでコーティングし、130°Cで90秒間ペークした後23°Cに冷却させた。その後、ASML社のArF露光装置(PASS/900、NA=0.63)で露光し、130°Cで90秒間再びペークした後2.38重量%のTMAH水溶液を利用して現像した結果、垂直の120nm L/Sパターンを得た(図6参照)。

【0060】実施例14. パターンの形成(6)

前記実施例8で製造された有機乱反射防止膜組成物を用いることを除いては、前記実施例13と同様の方法で垂直の120nm L/Sパターンを得た(図7参照)。

【0061】実施例15. 少量の熱酸発生剤を含む有機乱反射防止膜組成物の製造

実施例2で製造された前記式(1a)の硬化剤0.26gと、前記式2のポリビニルフェノール0.455gをプロピレングリコールメチルエーテルアセテート溶媒24.7gに投入し、ここに前記式(5a)の熱酸発生剤0.04gを添加してよく溶解させた後、0.2μmの微細フィルタを通過させて有機乱反射防止膜組成物を製造した。

【0062】実施例16. パターンの形成

前記実施例15で製造された有機乱反射防止膜組成物を用いることを除いては、前記実施例9と同様の方法で120nm L/Sの傾斜が急なパターンを得た(図8参照)。

【0063】比較例. パターンの形成

実施例1で用いたフォトレジストを有機乱反射防止膜組成物(Clariant 1C5D)がコーティングされた基板上に0.4μmの厚さで塗布し、130°Cで90秒間ペークした後23°Cに冷却させた。その後、ASML社のArF露光装置(PASS/900、NA=0.63)で露光し、130°Cで90秒間再びペークした後2.38重量%のTMAH水溶液を利用して現像した結果、垂直の120nm L/Sの傾斜が急なパターンを得た(図9参照)。

【0064】

【発明の効果】上述のように、本発明では過量の酸発生剤を添加した乱反射防止膜を用いてパターンを形成することにより、乱反射防止膜組成物内に含まれた酸発生剤からフォトレジストの下部に酸が拡散され、光源に対する吸光度が多少高めのフォトレジスト樹脂を用いるとしても、すなわち、フォトレジスト上部より下部に達する光の量が少なくて傾斜せず垂直のパターンを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)はフォトレジストの光源に対する吸光度

が非常に低い場合に得られるパターンの形状を示す図であり、(b) はフォトレジストの光源に対する吸光度が高い場合に得られるパターンの形状を示す図であり、(c) は本発明から得られるパターンの形状を示す図である。

【図2】実施例9から得られたパターン写真である。

【図3】実施例10から得られたパターン写真である。

【図4】実施例11から得られたパターン写真である。

【図5】実施例12から得られたパターン写真である。

【図6】実施例13から得られたパターン写真である。

【図7】実施例14から得られたパターン写真である。

【図8】実施例16から得られたパターン写真である。

【図9】比較例から得られたパターン写真である。

【符号の説明】

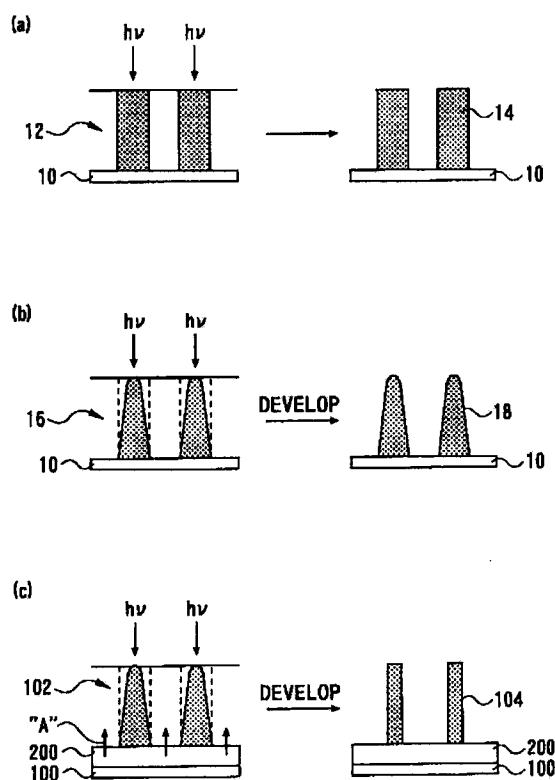
100 被エッチング層

102 フォトレジスト

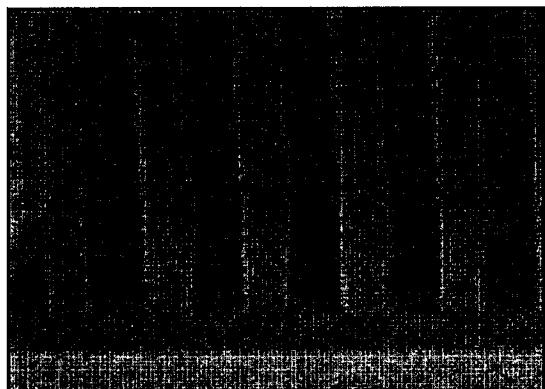
104 パターン

200 乱反射防止膜

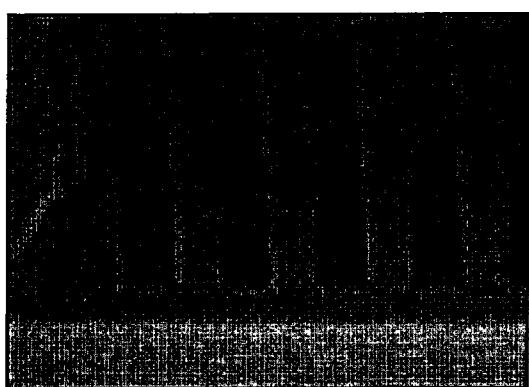
【図1】



【図2】



【図3】



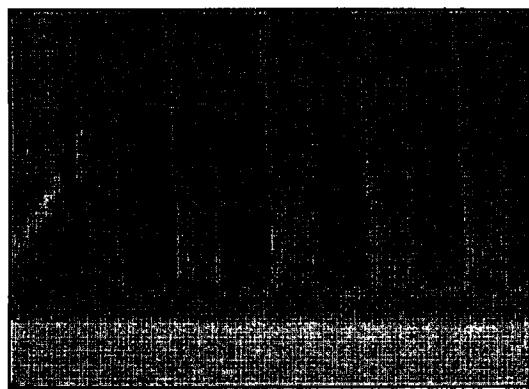
【図4】



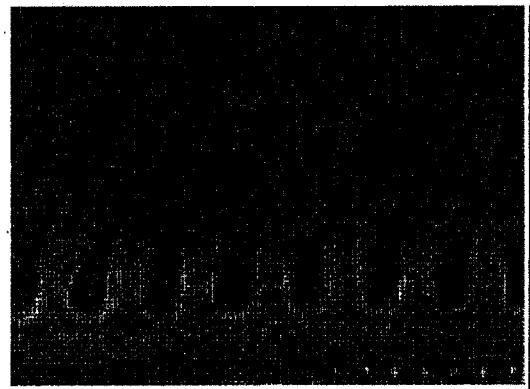
【図5】



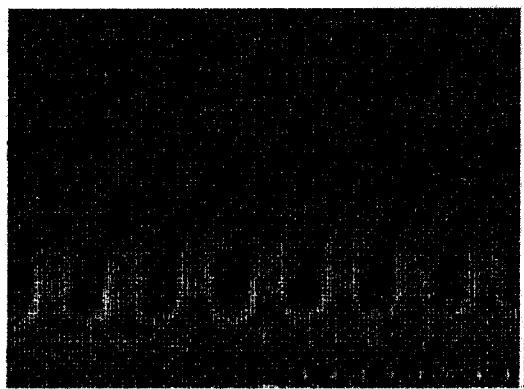
【図6】



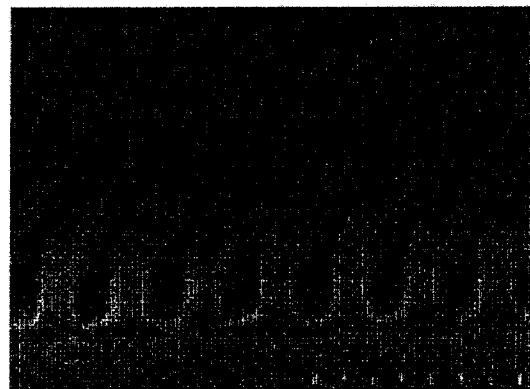
【図8】



【図7】



【図9】



フロントページの続き

(72) 発明者 李 根守  
大韓民国京畿道利川市夫鉢邑新河里 三益  
アパート103-302

(72) 発明者 申 起秀  
大韓民国京畿道城南市盆唐区野塔洞 キサ  
ンアパート307-1301

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AC08 AD01  
BE00 BE10 BG00 CB17 CB41  
CC20 DA34 FA29  
2H096 AA25 BA06 CA06 EA05 HA01  
5F046 PA07